



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-K-443-1978

DETERMINACION DE DUREZA EN AGUA PARA CALDERAS

DETERMINATION OF HARDNESS IN WATER FOR BOILERS

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta norma participaron los siguientes Organismos:

LABORATORIO NACIONAL DE SALUBRIDAD.

LABORATORIO CENTRAL DE HACIENDA.

SUBDIRECCION DE LA INDUSTRIA AZUCARERA DE LA SECRETARIA DE PATRIMONIO Y FOMENTO INDUSTRIAL.

DIRECCION GENERAL DE IMPUESTOS INTERIORES DE LA SECRETARIA DE HACIENDA Y CREDITO PUBLICO.

DETERMINACION DE DUREZA EN AGUA PARA CALDERAS

DETERMINATION OF HARDNESS IN WATER FOR BOILERS

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma, establece el método para la determinación de dureza en agua para calderas y es aplicable para concentraciones que cubren el rango de 0 a 24 miliequivalentes.

2 DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma la dureza en el agua es representada y aceptada como la concentración de carbonato de calcio y magnesio totales.

3 FUNDAMENTO

Los iones de calcio y magnesio en el agua, forman un quelato complejo por la adición de la solución de la sal disódica del ácido Etilen Diamino Tetra Acético (E D T A).

El punto final de la reacción es detectado por medio del colorante Erio Cromo Negro T, el cual da un vire del color rojo vino a color azul en el punto final de la reacción cuando son complejados los iones de calcio y magnesio presentes.

4 INTERFERENCIAS

Algunos iones metálicos interfieren en este método, dando por resultado la pérdida del vire, o cierta imprecisión en su apreciación. Esta interferencia se reduce agregando ciertos inhibidores a la muestra del agua antes de la titulación con EDTA.

También puede interferir en el vire la materia orgánica, suspendida o coloidal, la cual se elimina evaporando a sequedad en baño maría la porción alícuota y calentando el residuo a 600°C en una mufla hasta la oxidación completa de materia orgánica. El residuo se disuelve en 20 ml de HCl 1 N, se neutraliza a pH de 7 con Na OH y se diluye a 50 ml con agua destilada, se enfría y se continúa el procedimiento de titulación.

5 PRECAUCIONES EN LA TITULACION

Las titulaciones se verifican mejor a temperaturas normales (20 a 25°) ó al ambiente. A la temperatura de congelación los vires en la práctica son demasiado lentos y el extremo opuesto presenta el problema de la descomposición del indicador en agua caliente.

6 REACTIVOS Y MATERIALES

6.1 Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser de grado analítico, a menos que se indique otra cosa. Cuando se mencione agua se debe entender agua destilada.

- a) Hidróxido de amonio concentrado.
- b) Acido clorhídrico concentrado.
- c) Cloruro de amonio.
- d) Indicador-Colorante Eriocromo negro T-sal sódica del ácido I (1 hidróxi-2-naftilazo)-5 nitro-2 naftol 4 sulfónico.
- e) Carbonato de calcio.
- f) Sal disódica del ácido Etilen-di-amino-tetra-acético. (Tritriplex).
- g) Sulfuro de sodio $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- h) Solución de Rojo de Metilo.
- i) Alcohol Etilico o Isopropílico al 95 %.

6.2 MATERIALES

- a) Cápsula de porcelana de capacidad de 50 ml.
- b) Bureta de 10 ml.
- c) Frascos goteros.
- d) Materiales de uso común de laboratorio.

6.3 PREPARACION DE REACTIVOS

- a) Solución Amortiguadora A

Se disuelven 16.9 g de Cloruro de amonio y 143 ml de hidróxido de Amonio concentrado se agregan 1.25 g de la sal de magnesio de EDTA y se diluye a 250 ml con agua.

- b) Solución Amortiguadora B

Cuando no se tenga la sal de EDTA de magnesio, disolver 1.179 g de sal disódica EDTA (Tritriplex II) y 780 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ó 644 mg de $\text{MgCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua y adicionar esta solución a la Solución Amortiguadora (A).

Las soluciones deben conservarse en recipientes de plástico o de cristal herméticamente cerrados, para evitar la pérdida de NH_3 ó la disolución de carbonatos ó de CO_2 . Un recipiente que se abra con frecuencia no debe contener más de lo que se requiera en un mes para su consumo.

La Solución Amortiguadora (A) ó (B) es conveniente pipetearla con la ayuda de un bulbo.

Se debe descartar cuando por la adición de uno ó dos ml a la muestra no se produce un pH de 10.0 ± 0.1 al finalizar la titulación. Cuando se tienen aguas que contienen iones que interfieren, es necesario la adición de una solución inhibidora apropiada para dar un vire claro y preciso al finalizar la titulación.

c) Inhibidores

1) Inhibidor I

Agregar 0.25 de NaCN en forma pulverizada a la solución por titular, agregar amortiguador en exceso para alcanzar un pH de 10.0 ± 0.1 y compensar la alcalinidad adicional resultante de la hidrólisis del Na CN.

2) Inhibidor II

Disolver 5.0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ó 3.7 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada, evitándose el contacto con el aire por medio de un tapón hermético de caucho, pues este inhibidor se deteriora por la oxidación del aire. Este inhibidor produce un precipitado de sulfuro de sodio que tiende a oscurecer el vire, cuando se tienen presentes concentraciones apreciables de metales pesados.

3) Inhibidor III

Disolver 4.5 g de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95%. Como este inhibidor se agrega a la solución del colorante, la solución se puede usar tanto como indicador de vire, e inhibidor para los iones interferentes que se indican en el cuadro Núm. (1).

d) Solución valorada de EDTA 0.01 Molar.

Pesar 3.723 g de la sal disódica del ácido etilen tetraacético ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), disolver en agua destilada y aforar a 1000 ml. y titular con la solución valorada de calcio.

e) Solución valorada de Calcio.

Carbonato de calcio pulverizado secado a 105°C durante 24 horas. Se pesa 1000 g de carbonato de calcio y se vacía a un matraz Erlenmeyer de 500 ml de capacidad; se coloca en el cuello del matraz un embudo y se agrega poco a poco HCl 1:1 hasta que se haya disuelto todo el carbonato; se agregan 200 ml de agua y se hierve por unos minutos para expulsar el CO_2 . Se enfría, se agregan unas cuantas gotas de rojo de Metilo y se ajusta a un color intermedio anaranjado agregando según se requiera

hidróxido de Amonio 3N ó HCl 1:1; se pasa cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml y se afora con agua. Esta solución valorada es equivalente a 1000 mg de carbonato de calcio por 1.00 ml.

7 PROCEDIMIENTO

En una cápsula de porcelana ó en un matraz apropiado se diluyen 25 ml de muestra a 50 ml con agua, se agregan de 1 a 2 ml de la solución amortiguadora; (por lo general es suficiente 1 ml para obtener un pH de 10.0 a 10.1) se agregan 1 ó 2 gotas del indicador. Si en la titulación no se obtiene un vire preciso de color, esto significa que se debe agregar un inhibidor en este punto (véase nota), ó que el indicador se ha deteriorado. La titulación se efectúa con la solución valorada de EDTA 0.01 molar, adicionando a la muestra con agitación continua hasta que desaparezca de la muestra el último tinte rojizo al vire azul de la solución; las últimas gotas para llegar al final de la titulación deben agregarse a intervalos de 3 a 5 segundos. La titulación debe hacerse de preferencia a la luz del día o lámparas fluorescentes, pues la luz incandescente ordinaria tiende a producir tintes rojizos en el azul del vire.

La duración de la titulación no debe exceder de 5 minutos contados a partir del tiempo de la adición de la solución amortiguadora, y no se debe requerir un volumen mayor de 15 ml.

NOTA: Si al procederse de acuerdo al inciso 7 no hay vire al titularse, proceder de acuerdo a las alternativas I, II, o III, consultando la tabla Núm. 1.

7.1 Alternativa 1

Se siguen todos los pasos indicados en el inciso 7, solo que hay que agregar el inhibidor I antes de titular.

7.2 Alternativa 2

Se siguen todos los pasos indicados en el inciso 7, solo que hay que agregar el inhibidor II antes de titular.

7.3 Alternativa 3

Se siguen todos los pasos indicados en el inciso 7, solo que hay que agregar el inhibidor III antes de titular.

NOTA: La titulación para las alternativas se dará por terminada en la misma forma en que se describe en el inciso 7.

7.4 Procedimiento para durezas bajas

Se toma para titulación un volumen de 100 ml y se agregan cantidades proporcionales de solución amortiguadora, inhibidora e indicador; se debe poner un testigo, es conveniente en estos casos usar una microbureta.

8 CALCULOS

$$\text{Dureza (E D T A) ml de EDTA x 1000 x f} \\ \text{en mg/l de Ca CO}_3 = \frac{\text{ml de la muestra}}{\text{ml de la muestra}}$$

En donde:

f = mg de CaCO₃ equivalente a 1 ml de EDTA.

TABLA 1
Máxima concentración de interferencias permisibles con varios inhibidores.

INTERFERENCIA	MAXIMA CONCENTRACION DE LA INTERFERENCIA		
	MG/1		
	INHIBIDOR I	INHIBIDOR II	INHIBIDOR III
Aluminio	20	20	20
Bario	+	+	+
Cadmio	+	20	+
Cobalto	20	0.3	0.3 ⁺
Cobre	30	20	0.3
Fierro	30	5	20
Plomo	+	20	+
Manganeso Mn ²⁺	+	1	1
Niquel	20	0.3	0.3 ⁺
Estroncio	+	+	+
Zinc	+	200	+
Polifosfato		10	

‡ Basado en 25 ml de muestra diluida a 50 ml.

+ Titula como dureza.

+

+Los inhibidores fallan si la sustancia esta presente.

APENDICE A

A.1 Observaciones

Cuando se utilice el inhibidor I, debido a que el NaCN es muy venenoso, las soluciones que lo contengan deben arrastrarse al drenaje con grandes cantidades de agua, cuidando de no tener ácido presente ya que pone en libertad al HCN que es volátil y venenoso.

9 BIBLIOGRAFIA

Standard Methods of the Examination of Water and Waste Water 13a. Edición. 1971.

México, D.F., Febrero 14, 1978

EL DIRECTOR GENERAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'R' followed by a long, sweeping horizontal stroke that ends in a small upward hook.

DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS.

Fecha de aprobación y publicación: Marzo 3, 1978